

(19) **KOREAN INTELLECTUAL PROPERTY OFFICE**

KOREAN PATENT ABSTRACT

(11)Publication number: **1020030058988 A**

(43)Date of publication of application: **07.07.2003**

(21)Application number: **1020030030727**

(71)Applicant: **PTHALOS CO., LTD.**

(22)Date of filing: **14.05.2003**

(72)Inventor: **JUNG, GI SEOK
KWON, JONG HO
PARK, SEONG SU
SON, U HO**

(51)Int. Cl **C07F 1/08**

(54) PROCESS AND APPARATUS FOR PREPARING METAL OR NONMETAL PHTHALOCYANINE WITHOUT SOLVENT

(57) Abstract:

PURPOSE: A process and an apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent are provided, thereby cheaply preparing phthalocyanine having good quality after the short dyeing process.

CONSTITUTION: A process for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivatives thereof, alkyl derivatives thereof, or alkoxy derivatives thereof with metal chloride or alkoxy metal in the absence of a solvent using a dry or wet type pulverizer; and reacting the mixture at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 hours with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 4000 W microwave thereto, wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, barium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc.

© KIPO 2003

Legal Status

Date of request for an examination (20030514)

Notification date of refusal decision ()

Final disposal of an application (application)

Date of final disposal of an application ()

Patent registration number ()

Date of registration ()

- Number of opposition against the grant of a patent ()
- Date of opposition against the grant of a patent ()
- Number of trial against decision to refuse ()
- Date of requesting trial against decision to refuse ()
- Date of extinction of right ()

(19)대한민국특허청(KR) (12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁷
C07F 1/08
C07F 17/00

(11) 공개번호 특2003-0058988
(43) 공개일자 2003년07월07일

(21) 출원번호 10-2003-0030727
(22) 출원일자 2003년05월14일

(71) 출원인 (주)프탈로스
부산광역시 남구 용당동 부경대학교용당캠퍼스 부경기술사업단 508호

(72) 발명자 권중호
부산광역시해운대구좌동1412번지동부아파트106동401호

정기석
부산광역시남구대연1동871-18번지대동빌라3차102호

손우호
부산광역시남구대연1동876-13번지명지프라임빌701호

박성수
부산광역시남구용호동176-30번지엘지메트로시티129동302호

(74) 대리인 손원
염승윤

심사청구 : 있음

(54) 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 무용매 합성 방법 및 이를 위한 장치

요약

본 발명은 아트리티터 또는 불밀과 같은 수직형 건식 혹은 습식 분쇄장치를 사용하여 무용매하에서 마이크로파 에너지를 열원으로 하여 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 제조하는 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것으로, 기존의 무용매하에서 열원을 사용하는 합성법이나 열원 대신 마이크로파를 사용하는 것에 비해 고순도의 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 고수율로 합성할 수 있는 이점이 있다. 또한, 기존의 무용매 합성법으로 제조된 프탈로시아닌은 안료화 공정을 거치더라도 용매법에 의해 제조된 프탈로시아닌 안료의 품질에는 미치지 못하여 지속적으로 양산에 적용하지 못하였으나 본 발명에 의해 무용매 하에서 합성된 금속 또는 무금속 프탈로시아닌은 합성수율이 용매법과 거의 동일하면서도 안료화 한 후의 품질도 용매법과 거의 동일하여 무용매 합성법의 상용화를 가능하게 한다.

대표도

도 3

색인어

무용매, 마이크로파, 아트리티터, 건식 및 습식 분쇄장치, 프탈로시아닌

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 구조식 (여기서, M은 구리, 철, 코발트, 니켈, 망간, 알루미늄, 갈륨, 바나듐, 팔라듐, 납, 주석, 티타늄, 루비듐, 터비움, 세리움, 란타늄, 아연 또는 수소이며, X는 수소, 불소, 요오드, 염소, 브롬, 알킬기 또는 알콕시기이며, k,l,m,n은 각각 1 ~ 4 사이의 정수이다)

도 2는 통상의 마이크로파 무용매 합성 장치

도 3는 본 발명에 따른 분쇄식 마이크로파 무용매 합성 장치

도 4는 본 발명에 따른 분쇄식 마이크로파 무용매 합성장치로 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진(1,500배 확대)

도 5는 종래의 용매법으로 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진(1,500배 확대)

도 6은 종래의 무용매 합성법 의해 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진 (1,500배 확대)

도 7은 종래의 마이크로파 무용매 합성법에 의해 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진 (1,500배 확대)

도면의 주요 부호에 대한 설명

1, 11-- 마그네트론 2 -- 분쇄장치

3 -- 알루미늄 비드 또는 유리구슬 4 -- 적외선 온도감지기

5, 17 -- PID 방식 온도제어기 6 -- 교반모터

7, 16 -- 교반봉 8 -- 가스 배출구

9 -- 배출 밸브 12 -- 마이크로파 용기

13 -- 모드 교반기 14 -- K형 열전대

15 -- 응축기 18 -- 파이렉스 용기

19 -- 글래스파이버(절연체)

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 수직형 건식 혹은 습식 분쇄장치에서 마이크로파 에너지를 이용하여 무용매하에서 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 제조하는 방법 및 이를 위한 장치에 관한 것이다.

프탈로시아닌은 도1에 도시된 바와 같은 화학구조의 특이성을 갖고, 특히 동 프탈로시아닌은 우수한 안정성을 갖는 푸른색의 안료로서 최상의 물질로 알려져 있다. 또한 프탈로시아닌은 안료 외에도 염료, 화학 센서, 전자 착색 디스플레이, 광전압 셀, 복사체, 광디스크, 촉매, 비선형 광학 등과 같은 분야에 널리 응용되고 있다. 있다.

일반적으로 프탈로시아닌은 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠 및 각각의 유도체들을 출발 물질로 하고, 요소 또는 암모니아가스를 질소원으로 사용하여, 염화금속 또는 알콕시 금속과 촉매 존재 하에서 불활성 용매 또는 무용매하에서 180?? 이상의 고온에서 반응시킴으로써 얻어진다. 특히 용매를 사용하여 합성하게 되면 용매를 회수하는 공정이 필요한데 회수하는 단계에서 많은 시간과 에너지가 필요하므로 비경제적이다.

대표적인 안료화 공정으로는

- 1) 마쇄 공정: 급게 분쇄된 소금이나 기타 염을 합성된 프탈로시아닌과 함께 마쇄기에 넣어서 일정 시간동안 마쇄시키는 방법;
- 2) 분쇄 + 유기 용제 처리 공정: 합성된 프탈로시아닌을 건식 또는 습식으로 분쇄한 후에 유기용제를 처리하는 방법;
- 3) 분쇄 + 마쇄 공정: 합성된 프탈로시아닌을 건식 또는 습식 분쇄한 후 마쇄하는 방법 등이 있다.

기존의 재래식 열원을 사용하여 무용매하에서 합성한 프탈로시아닌은 합성 중에 반응물들이 균일하게 혼합되지 못하고 전기나 열매유 등으로 가열하므로 반응기 내부의 온도가 동일하지 않음으로 인해 합성 수율이 낮고 또 상대적으로 높은 열량을 받는 부분에서는 고온에서 생성되는 제거하기 어려운 불순물들이 생기게 되어 품질을 떨어뜨리는 요인이 되고 있다. 이러한 이유로 인해 무용매법은 여러 문헌에서 발표되었지만 실제로 양산에 적용한 경우는 흔하지 않다. 체코와 중국의 몇몇 회사들에 의해 시도되었는데, 양산에는 성공하였으나 합성된 프탈로시아닌을 안료화한 후의 품질이 우수하지 못하여 결국 그 생산을 중도에 포기하게 되었다.

상기한 열전달의 불균일함으로 인한 문제점을 해결하기 위해 열원을 전기나 열매유에서 마이크로파로 대체하게 되었다. 이러한 시도는 여러 문헌에서 이미 보고가 되었다(미국특허 6,491,796호 및 Fifth International Electronic Conference on Synthetic Organic Chemistry (ECSOC-5), 1-30 September 2001, 4-5면 등). 마이크로파는 0.001~1 m의 파장을 가진 전자기파로서, 급속 가열, 선택적 가열 및 부피 발열 등의 특성을 가지고 있다. 마이크로파를 사용하면 가열하고자 하는 물질을 직접 가열하므로 불필요한 외부가열이 없으며 이로 인해 상기에서 제기된 제거하기 어려운 불순물의 생성을 최소화할 수 있다는 장점이 있다. 하지만 마이크로파를 사용함에도 불구하고 반응 중 반응물이 균일하게 혼합되지 않아 합성 수율이 크게 개선되지 않고 또한 대량생산에도 어려움이 많으며 안료화를 하여도 그 품질이 용매법으로 생산된 제품에 근접하지 못하고 현저히 떨어져 양산 및 상용화가 거의 불가능하다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

이에 본 발명은 상술한 바와 같은 기존의 무용매 합성법이 가지고 있는 문제점을 해소하기 위해 전기나 열매유 등의 재래식 열원을 마이크로파 에너지로 대체함으로써 열전달의 불균일함으로 인해 발생하는 문제를 해결하고, 건식 또는 습식 분쇄장치 치를 적용함으로써 반응물의 균일한 혼합을 달성하여 고수율로 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 합성할 수 있으며 프탈로시아닌의 입자가 생성됨과 동시에 분쇄함으로써 입자들이 서로 단단하게 뭉치는 것을 방지하는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 새로운 제조 방법을 제공한다.

또한, 본 발명에서는 지름 30mm 이하의 알루미늄비드 또는 유리 구슬(3)을 넣은 수직형 아트리티터 또는 볼밀과 같은 분쇄장치(2)와, 상기 분쇄장치(2)의 상부 덮개에 설치된 주파수 0.1-100 GHz, 출력 100-4000W의 마그네트론(1), 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 마이크로파 차폐된 적외선 온도감지기(4), 마그네트론의 출력을 조절하는 PID 방식 온도제어기(5), 및 반응시 발생하는 암모니아 등의 가스 배출구(8), 분쇄장치(2) 내부에서 균일한 혼합과 분쇄가 가능하도록 교반봉(7)을 작동하기 위한 교반모터(6) 및 반응이 완료된 프탈로시아닌을 배출하기 위한 배출밸브(9)로 이루어진 분쇄식 마이크로파 무용매 합성장치를 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

이하에서 본 발명을 보다 상세하게 설명하면 다음과 같다.

본 발명은 아트리티터 또는 볼밀과 같은 수직형 건식 혹은 습식 분쇄장치에서 프탈로시아닌을 무용매하에서 마이크로파 에너지를 열원으로 사용하여 제조한다.

출발 물질로는 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-디이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠 혹은 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체 등이 사용되고, 요소를 질소원으로 사용한다. 또한, 무금속을 제외한 금속 프탈로시아닌 제조를 위한 금속원으로는 염화금속(예를 들어, 염화동, 염화철, 염화티탄 등) 또는 알콕시 금속(예를 들어, 에톡시 티탄, 프로폭시 티탄, 부톡시 티탄 등)을 사용한다. 반응 촉매로는 암모늄 몰리브데이트, DBU(1,8-diazabicyclo [5.4.0] undec-7-ene) 또는 DBN(1,5-diazabicyclo[4.3.0]-non-5-ene)을 사용한다.

본 발명에 따른 장치는 도 3에 도시되어 있는바, 도 2의 통상적인 마이크로파 발생 장치와 상이하게 주파수 0.1-100 GHz, 출력 100-4000W의 마그네트론(1)과 수직형 아트리티터 또는 볼밀과 같은 분쇄장치(2)를 함께 사용하며 분쇄매체로는 지름 30mm 이하의 알루미늄비드 또는 유리구슬(3)을 사용하였다. 마이크로파 발생장치는 주파수 0.1-100 G

Hz, 출력 100~4000W의 마그네트론 4개를 상기 분쇄장치(2)의 상부 덮개에 사방으로 고정하여 마이크로파장을 균일하게 퍼지도록 하였고, 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위하여 마이크로파 차폐된 적외선 온도감지기(4) 및 마그네트론의 출력을 조절하는 PID 방식 온도제어기(5)를 설치하였으며 반응시 발생하는 암모니아 가스를 배출할 수 있는 배출구(8)도 설치하였다. 또한 내부에는 교반모터(6)로 작동되는 교반봉(7)이 설치되어 있어 균일한 혼합 및 분쇄가 가능하도록 하였으며, 반응이 완료된 프탈로시아닌은 배출밸브(9)를 통해 배출된다.

상기한 분쇄식 마이크로파 무용매 합성장치에 반응물을 투입하고 300 ~ 400rpm의 속도로 교반하면서 약 2~20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시켰고, 120℃ 이상에서는 약 0.25~10℃/분의 승온 속도로 최종 합성 온도인 130~250℃까지 가열시켰다. 반응 중 반응물의 온도 조절은 PID 방식 온도제어기로 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 정밀하게 조절하였고, 마이크로파의 출력은 100~4000W의 범위에서 조절되었다. 반응물을 최종 합성 온도를 유지하면서 0.25~10시간 동안 균일하게 교반해서 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 미반응물을 제거하기 위하여 5% 황산 수용액 중에 합성된 프탈로시아닌을 넣고 85℃에서 1시간 동안 산 처리시키고, 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후, 1% 수산화나트륨 수용액 중에 산 처리된 프탈로시아닌을 재분산하여 85℃에서 1시간 동안 알칼리처리한 후 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세하고 건조기에서 약 105℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

본 발명에 따라 제조된 프탈로시아닌은 안료화 공정에 소요되는 시간을 획기적으로 줄일 수 있다. 기존의 무용매 합성법으로 만들어진 프탈로시아닌은 장시간의 마쇄 혹은 건식이나 습식분쇄 등의 안료화 공정으로도 그 품질이 용매법으로 제조된 프탈로시아닌 안료의 품질에 현저히 떨어져 상용화가 불가능하였다. 건식 또는 습식분쇄의 효과는 여러 문헌에서 이미 보고 된 바와 같이 합성된 상태의 큰 입자를 잘게 부수어 주고 단단하게 뭉쳐진 입자들을 풀어줌으로써 마쇄 시간을 단축할 수 있으며 특히 유기 용제를 처리하는 공정에서는 이러한 건식 또는 습식 분쇄가 필수적이다. 따라서 기존에 알려진 공정에 따르면 합성이 완료된 후에 분쇄공정이 반드시 추가로 필요하였지만 본 발명에 따라 합성된 프탈로시아닌은 합성과 동시에 분쇄가 이루어지므로 합성이 완료된 후에 그 입자의 크기가 기존의 공정에 비해 50 ~ 60% 정도이며 입자의 모양도 구형에 가까워서 추가적인 분쇄공정이 필요하지 않으며 안료화 공정에 소요되는 시간도 약 50%이상 단축시킬 수 있고 용도에 따라 추가적인 안료화 공정 없이 바로 안료로 사용할 수 있으므로 불가능하였던 프탈로시아닌의 무용매 합성법을 상용화할 수 있게 한다. 게다가 본 발명으로 제조된 프탈로시아닌 안료의 품질은 용매법으로 제조된 프탈로시아닌 안료와 거의 대등하고 색상이 매우 선명하므로 프탈로시아닌의 무용매 합성법을 상용화할 수 있게 한다.

본 발명에 따라 제조된 프탈로시아닌을 안료화 하는 공정은 다음과 같은 공정들을 적용하여 실시한다.

안료화 공정 1: 마쇄 공정

프탈로시아닌 크루드를 곱게 분쇄된 소금과 함께 시그마형 블레이드를 장착한 마쇄기 (Kneader)에 투입하고 DEG(diethylene glycol)를 적당량 첨가한 후 100 ~ 110℃에서 일정시간 동안 마쇄했다. 마쇄가 완료되면 마쇄혼합물을 꺼내어 5% 황산수용액에 분산을 시켜 여과하고 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후 다시 증류수에 재분산하여 여과하고 90℃의 증류수로 여액의 전기전도도가 $250\mu\text{S}/\text{cm}$ 이하가 될 때까지 수세한 후 건조기에서 약 105℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

안료화 공정 2: 분쇄 + 유기용제 처리 공정

프탈로시아닌을 아트리티어 혹은 진동밀에 투입하고 강철봉 혹은 강철구슬을 넣은 후 일정시간 동안 건식 분쇄하였다. 분쇄된 프탈로시아닌은 세계특허 WO 99/54410 (출원: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.)의 실시예 1에 기술된 바와 같이, 일정량의 물에 수산화칼륨 수용액과 송진을 넣고 송진을 완전히 용해시켜 송진 용액을 준비한 후, 이 송진 용액에 물을 넣어 희석시킨 다음, 분쇄된 프탈로시아닌을 IPS2솔벤트(CHARLES TENNANT, 영국) 중에 분산시키고 앞에서 준비된 송진 용액을 넣고 4시간 동안 환류시키며, 환류가 끝나면 물을 넣고 솔벤트를 증류하여 회수하며, 솔벤트가 제거된 슬러리에 염산을 가하여 슬러리의 pH를 산성화시킨 후 여과하고 중성이 될 때까지 수세하며, 수세가 완료된 안료는 건조기에서 건조시키는 공정을 통해 유기용제 처리 공정을 행한다.

안료화 공정 3: 분쇄 + 마쇄 공정

프탈로시아닌을 아트리티어 혹은 진동밀에 투입하고 강철봉 혹은 강철구슬을 넣은 후 일정시간 건식 분쇄하였다. 분쇄된 프탈로시아닌을 상기한 안료화 공정 1에 적용하였다.

이하에서 본 발명을 실시예와 비교예를 통하여 더욱 상세히 설명하나 본 발명이 이들 예에 의하여 한정되는 것은 아니다.

실시예 1

동 프탈로시아닌의 합성

마이크로파 발생장치가 부착된 아트리터 분쇄장치(2)에 지름 30mm인 알루미늄비드 300mL를 채우고 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화제1동 7g, 암모늄 폴리브레이트 0.1g을 넣고 300 ~ 400rpm으로 교반봉(7)을 이용하여 교반하면서 분당 10℃의 속도로 120℃까지 승온하고, 분당 5℃의 속도로 최종 합성온도인 180℃까지 승온한 후 최종 합성온도를 3시간 동안 유지하면서 반응물을 균일하게 교반시켜 동 프탈로시아닌을 합성하였다. 반응 중 반응물의 온도 조절은 PID 방식 온도제어기로 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 정밀하게 조절하였고, 마이크로파의 출력은 100~4000W의 범위에서 조절되었다. 합성이 끝난 후, 아트리터 분쇄장치를 60℃까지 냉각시키고 5% 황산 수용액 500mL를 합성이 끝난 아트리터 분쇄장치에 투입한 후 아트리터 분쇄장치를 300 ~ 400rpm에서 30분간 교반 한 후 취출한다. 이렇게 취출된 동 프탈로시아닌 슬러리를 85℃에서 1시간 동안 산 처리시키고, 여과한 후 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한다. 산 처리된 동 프탈로시아닌을 1% 수산화나트륨 수용액 500mL 중에 재분산하여 85℃에서 1시간 동안 알칼리 처리시키고 여과한 후 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다. 본 발명에 따른 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진(1,500배 확대)은 도 4와 같다.

실시에 2

동 프탈로시아닌의 합성

실시에 1에서 무수프탈산과 요소 대신에 1,3-디이미노이소인돌린 41.2g, 요소 10g을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

실시에 3

동 프탈로시아닌의 합성

실시에 1에서 무수프탈산과 요소 대신에 1,2-디시아노벤젠 36.3g, 요소 10g을 사용하는 것 외에는 실시예 1과 동일하게 실시하였다.

비교예 1

종래의 동 프탈로시아닌의 합성 (재래식 무용매 합성법)

1L 3구 유리 플라스크에 무수프탈산 42g, 요소 49g, 염화제1동 7g, 암모늄 폴리브레이트 0.1g을 넣고 콘덴서와 온도계 및 교반기를 설치하고 300 ~ 400rpm으로 교반하면서 분당 10℃의 속도로 120℃까지 승온하고, 분당 5℃의 속도로 최종 합성온도인 180℃까지 승온한 후 최종 합성온도를 3시간 동안 유지하면서 반응물을 교반시켜 동 프탈로시아닌을 합성하였다. 합성이 끝난 후, 5% 황산 수용액 500mL를 합성이 끝난 플라스크에 투입한 후 30분간 교반 한 후 취출한다. 이렇게 취출된 동 프탈로시아닌 슬러리를 85℃에서 1시간 동안 산 처리시키고, 여과한 후 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한다. 산 처리된 동 프탈로시아닌을 1% 수산화나트륨 수용액 500mL 중에 재분산하여 85℃에서 1시간 동안 알칼리 처리시키고 여과한 후 90℃의 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 다음, 건조기에서 약 105℃, 24시간 동안 건조시켰다. 종래의 무용매 합성법 의해 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진 (1,500배 확대)은 도 6과 같다.

비교예 2

종래의 동 프탈로시아닌의 합성 (마이크로파 무용매 합성법)

비교예 1에서 3구 유리 플라스크대신에 도 2에서 보여준 마이크로파 합성장치(2.45GHz, 100 ~ 3,000W)를 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 종래의 마이크로파 무용매 합성법에 의해 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진 (1,500배 확대)은 도 7과 같다.

비교예 3

종래의 동 프탈로시아닌의 합성 (용매법)

비교예 1에서 AS-P2 (NIPPON PETROCHEMICAL, 일본) 100mL를 용매로 사용한 것 외에는 비교예 1과 동일하게 실시하였다. 종래의 용매법으로 합성된 동 프탈로시아닌의 전자 현미경 사진(1,500배 확대)은 도 5와 같다.

동 프탈로시아닌의 순도와 합성수율은 다음과 같이 측정하였다.

<순도>

합성된 동 프탈로시아닌 A그램을 진한 황산에 녹인 후 이 황산 용액을 증류수에 희석하여 동 프탈로시아닌을 재결정시킨다. 이 결정을 무게가 B인 유리여과기 (2G4)에서 여과하고 증류수로 중성이 될 때까지 수세한 후 3% 암모니아수에 재분산하여 다시 여과하고 중성이 될 때까지 수세하고 건조기에서 약 105℃에서 24시간 동안 건조시켰다. 건조 후 유리여과기를 데시케이터에 넣어 상온으로 식힌 후 무게C를 잰다.

$$\text{순도}(\%) = \frac{(C-B)}{A} \cdot 100$$

<합성 수율>

합성수율은 합성 및 정제공정을 거친 동 프탈로시아닌 크루드의 무게(A)에 순도(B)를 곱한 후 동 프탈로시아닌의 분자량(C)으로 나누어 합성된 동 프탈로시아닌의 몰수(D)를 얻고 이 합성된 동 프탈로시아닌의 몰수(D)를 합성반응시 투입된 무수프탈산(혹은 그 유도체)의 몰수(E)를 4로 나눈 값으로 나눈 후 100을 곱하여 합성 수율을 얻는다.

$$\text{동 프탈로시아닌의 몰 수 } D = \frac{A \cdot (\frac{B}{100})}{C}$$

$$\text{합성수율}(\%) = \frac{D}{(\frac{E}{4})} \cdot 100$$

다음의 표 1은 상기 실시예 1 및 비교예 1-3에 따른 동 프탈로시아닌의 반응 수율 및 순도를 나타낸다.

[표 1]

온도 (℃)	비교예 1	비교예 2	실시예 1	비교예 3
	수율 순도 (%) (%)	수율 순도 (%) (%)	수율 순도 (%) (%)	수율 순도 (%) (%)
180 - 185	75 93	82 94	90 97	91 97

상기 표 1로부터 본 발명에 따른 분쇄식 마이크로파 무용매 합성법은 종래의 용매법과 대등한 고수율 및 고순도로 동 프탈로시아닌을 합성할 수 있음을 알 수 있다.

실시예 4

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (마쇄공정)

실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 50g을 곱게 분쇄된 소금 300g, 디에틸렌글리콜(DEG) 50g 과 함께 마쇄기에 넣고 100 ~ 110℃에서 4시간, 6시간, 8시간 동안 각각 마쇄하여 동 프탈로시아닌 안료를 제조 하였다. 마쇄가 완료되면 마쇄혼합물을 꺼내어 5% 황산수용액에 분산을 시켜 여과하고 90℃의 증류수로 중성이 될 때 까지 수세한 후 다시 증류수에 재분산하여 여과하고 90℃의 증류수로 여액의 전기전도도가 250μs/cm 이하가 될 때 까지 수세한 후 건조기에서 약 105℃에서 24시간 동안 건조시켰다.

실시예 5

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (마쇄 + 유기용제 처리 공정)

실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 100g을 진동밀(CHUOKAKOKI, Japan)에 지름 15mm의 강철 봉 14kg와 함께 넣고 60분, 90분, 120분간 각각 분쇄하였다. 250g의 물에 50% 수산화칼륨수용액 15.3g 과 송진 40g을 넣고 송진을 완전히 용해시켜 송진 용액을 준비하였다. 준비된 송진 용액에 물을 넣어 전체 부피를 267mL가 되도록 하였다. 상기의 분쇄된 동 프탈로시아닌 70g을 IPS2솔벤트(CHARLES TENNANT, 영국) 200mL중

에 분산시키고 앞에서 준비된 송진 용액 10.5g을 넣고 4시간동안 환류시켰다. 환류가 끝나면 물 200mL를 넣고 솔벤트를 증류하여 회수하였다. 솔벤트 제거된 슬러리에 36%염산 30mL를 가하여 슬러리의 pH를 산성화 시킨 후 여과하고 중성이 될 때까지 수세하였다. 수세가 완료된 안료는 75℃의 건조기에서 건조하였다.

실시예 6

동 프탈로시아닌 안료의 제조 (분쇄 + 마쇄 공정)

실시예 1 ~ 3, 비교예 1 ~ 3에서 최종으로 얻어진 동 프탈로시아닌 100g을 진동밀(CHUOKAKOKI, Japan)에 지름 15mm의 강철 봉 14kg와 함께 넣고 60분간 각각 분쇄한다. 분쇄된 동 프탈로시아닌 50g을 곱게 분쇄된 소금 300g, 디에틸렌글리콜(DEG) 50g 과 함께 마쇄기에 넣고 100 ~ 110℃에서 2시간, 4시간, 6시간 동안 각각 마쇄하여 동 프탈로시아닌 안료를 제조 하였다.

상기한 안료화 공정에 따라 제조된 동 프탈로시아닌 안료의 품질을 시험하기 위해 다음과 같은 방법들을 적용하여 시험하였으며 평가 기준은 다음과 같다.

평가등급 선명도(dC) 색농도(%)

1 0.00 ~ 0.10 0 ~ 1

2 0.11 ~ 0.30 1 ~ 2

3 0.31 ~ 0.80 2 ~ 5

4 0.81 ~ 1.40 5 ~ 10

5 1.41 ~ 2.20 10 ~ 20

6 2.21 ~ 3.00 20 ~ 40

7 3.01 ~ 40 ~

+ 선명함 씬

- 선명하지 않음 약함

시험 1. 오일잉크 시험

동 프탈로시아닌과 동 프탈로시아닌 안료를 아래와 같은 조성으로 혼합하여 3분롤에서 2회 분산시켜 색상과 분산성을 평가하였다.

동 프탈로시아닌(안료) : 10g

오일잉크 수지 (Rosin Modified Phenolic Resin) : 40g

상기와 같이 만들어진 농색 잉크시료 0.3g을 백색잉크 3g과 균일하게 혼합하여 착색잉크시료로 하여 색상을 평가한다.

시험 2. 분산성 시험

상기한 시험 1에서 얻은 농색 잉크시료를 분산성 시험기(Grind-O-Meter)를 이용해 동 프탈로시아닌 및 동 프탈로시아닌 안료의 분산정도를 시험 및 평가하였다.

본 발명의 동 프탈로시아닌 합성 실시예 및 비교예에 따라 합성된 동 프탈로시아닌 및 본 발명의 안료화 실시예에 따라 만들어진 동 프탈로시아닌 안료의 상기 오일잉크 및 분산성 시험 결과는 아래 표 2 ~ 5 에 나타내었다.

[표 2]

동 프탈로시아닌 합성예	색상 및 물성 시험 결과			
	농색		착색	
	분산성(μm)	선명도	선명도	색농도
실시예 1	13	/=/	/=/	/=/
실시예 2	15	/=/	/=/	/=/
실시예 3	15	/=/	/=/	/=/
비교예 1	75	6-	6-	/=/
비교예 2	60	6-	6-	/=/
비교예 3	13	기준	기준	기준

[표 3]

동 프탈로시아닌 합 성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	4시간 마쇄				6시간 마쇄				8시간 마쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도
실시예1	6	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
실시예2	7	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
실시예3	6	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
비교예1	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
비교예2	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
비교예3	7	기준			<5	기준			<5	기준		

[표 4]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	60분 분쇄				90분 분쇄				120분 분쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도
실시예1	8	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
실시예2	8	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
실시예3	7	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
비교예1	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
비교예2	40	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-
비교예3	7	기준			<5	기준			<5	기준		

[표 5]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과											
	2시간 마쇄				4시간 마쇄				6시간 마쇄			
	농색		착색		농색		착색		농색		착색	
	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도	분산성(μm)	dC	dC	색농도
실시예1	9	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
실시예2	9	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
실시예3	11	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
비교예1	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-
비교예2	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-
비교예3	8	기준			<5	기준			<5	기준		

시험 3. 도료 시험

동 프탈로시아닌과 동 프탈로시아닌 안료를 플라스틱 통에 아래와 같은 조성으로 혼합하여 넣은 후 도료 분산기에서 45분간 분산하여 농색 도료 시료로 만들어 색상을 평가한다.

유리구 : 100g

투명 도료 수지 (알키드/멜라민수지): 50g

동 프탈로시아닌(안료) : 3g

상기와 같이 얻어진 농색 도료 시료 5g을 백색도료 20g과 혼합하여 착색도료시료로 만들어 색상을 평가한다. 상기에 얻어진 농색 및 착색 도료시료들을 도료 전색기에서 도료용 전색지에 도포를 한 후 건조기에서 건조시켜 색상을 평가하였다. 도료 시험결과는 아래 표 6 ~ 8에 나타내었다.

[표 6]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과								
	4시간 마쇄			6시간 마쇄			8시간 마쇄		
	농색		착색	농색		착색	농색		착색
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예1	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
실시예2	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
실시예3	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
비교예1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예3	기준			기준			기준		

[표 7]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과								
	60분 분쇄			90분 분쇄			120분 분쇄		
	농색	착색		농색	착색		농색	착색	
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예1	2+	3+	3+	1+	2+	2+	2+	2+	2+
실시예2	2+	3+	3+	1+	2+	2+	2+	2+	2+
실시예3	2+	3+	3+	1+	2+	2+	2+	2+	2+
비교예1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예3	기준			기준			기준		

[표 8]

동 프탈로시아닌 합성 예	색상 및 물성 시험 결과								
	2시간 마쇄			4시간 마쇄			6시간 마쇄		
	농색	착색		농색	착색		농색	착색	
	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도	dC	dC	색농도
실시예1	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/
실시예2	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/
실시예3	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/
비교예1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
비교예2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1+
비교예3	기준			기준			기준		

상기 표로부터 동 프탈로시아닌의 경우 재래식 무용매법(비교예 1)과 마이크로파 무용매법(비교예 2)으로 합성된 경우 분산성과 색상의 선명도(dC 참조) 및 색상의 농도에 있어서 용매법(비교예 3)으로 합성된 동 프탈로시아닌에 비해 현저히 떨어졌으나 본 발명에 따른 분쇄식 마이크로파 무용매법으로 합성된 동 프탈로시아닌은 모든 면에서 용매법과 대등한 품질을 보였으며 색상의 선명도도 월등함을 알 수 있다.

또한 본 발명의 실시예와 비교예에 따라 합성된 동 프탈로시아닌을 안료화 하였을 때 재래식 무용매법(비교예 1)과 마이크로파 무용매법(비교예 2)으로 합성된 동 프탈로시아닌은 용매법(비교예 3)으로 합성된 동 프탈로시아닌에 비해 동일한 조건으로 안료화 하였을 때 색상의 선명도, 색상의 농도, 및 분산성 등에 있어서 그 품질이 현저히 떨어졌으나 본 발명에 따른 분쇄식 마이크로파 무용매법으로 합성된 동 프탈로시아닌(실시예 1 ~ 3)은 안료화하기 위해 용매법으로 합성된 동 프탈로시아닌 보다 짧은 안료화 가공 시간으로도 동일한 품질을 얻을 수 있었으며 색상도 매우 선명함을 알 수 있다.

발명의 효과

기존의 무용매법에 의한 동 프탈로시아닌의 제조가 공정상에서 용매를 사용하지 않음으로 인해 경제적으로 이점이 있음에도 불구하고 품질이 현저히 떨어짐으로 인해 상용화가 불가능하였으나 이상에서 상술한 바와 같이 본 발명은 이러한 기존의 동 프탈로시아닌의 무용매 합성법들이 가지고 있던 문제점들을 분쇄식 마이크로파 무용매 합성장치를 이용하여 혁신적으로 개선하였다. 분쇄식 마이크로파 무용매 합성장치를 사용함으로써 기존의 무용매 합성법이 가지

고 있는 대표적인 문제점인 열전달의 불균일함으로 인한 낮은 합성 수율과 제거하기 어려운 부산물의 생성을 최소화시켰으며 장시간의 안료화 공정을 적용함에도 불구하고 안료의 품질이 용매법으로 제조된 동 프탈로시아닌보다 현저히 떨어지는 문제점 또한 해결하여 짧은 시간의 안료화 공정으로도 용매법으로 제조된 동 프탈로시아닌 안료와 대등한 품질과 보다 선명한 색상의 안료를 만들 수 있도록 함으로써 상용화가 불가능하였던 동 프탈로시아닌의 무용매 합성법을 상용화 가능하도록 한다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

무용매하에서 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠, 또는 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체를 염화금속, 또는 알콕시 금속과 건식 또는 습식 분쇄장치를 이용하여 균질하게 혼합 및 분쇄하면서 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 100 ~ 4,000W의 마이크로파를 적용하여 130-250℃의 온도에서 0.25-15시간 동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌의 제조방법.

청구항 2.

제 1항에 있어서, 염화금속 또는 알콕시 금속의 금속원은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 바나듐, 갈륨, 터비움, 세리움, 란타늄 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 금속원은 구리인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 질소원으로 요소를 이용하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1항 또는 제 2항에 있어서, 상기 혼합은 암모늄 몰리브데이트, DBU 또는 DBN 촉매하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

수직형 분쇄장치(2)와 이의 상부 덮개에 설치된 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 출력 100-4000W의 마그네트론(1)과 정확한 반응물의 온도 측정 및 조절을 행하기 위한 마이크로파 차폐된 적외선 온도감지기(4), 마그네트론의 출력을 조절하는 PID 방식 온도제어기(5) 및 반응중 발생하는 암모니아 가스의 배출구(8), 분쇄장치(2)의 내부에서 균일한 혼합과 분쇄가 가능하도록 교반봉(7)을 작동하기 위한 교반모터(6) 및 반응이 완료된 프탈로시아닌을 배출하기 위한 배출밸브(9)로 이루어지고,

무용매하에서 상기 분쇄장치(2)내의 무수프탈산, 프탈이미드, 1,3-다이미노아이소인돌린, 1,2-디시아노벤젠, 또는 각각의 할로젠 유도체, 알킬 유도체, 알콕시 유도체와 염화금속, 또는 알콕시금속을 균질하게 혼합 및 분쇄하고, 주파수 0.1 ~ 100 GHz, 100 ~ 4,000W의 마이크로파를 적용하면서 PID 방식 온도제어기(8)를 이용하여 $\pm 1^\circ\text{C}$ 의 오차 범위에서 정밀하게 조절하면서 130-250℃의 온도에서 0.25-15시간동안 반응시키는 것을 특징으로 하는 금속 또는 무금속 프탈로시아닌을 합성하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 7.

제 6항에 있어서, 염화금속 또는 알콕시 금속의 금속원은 구리, 철, 니켈, 코발트, 망간, 알루미늄, 팔라듐, 주석, 납, 티타늄, 루비듐, 바나듐, 갈륨, 터비움, 세리움, 란타늄 및 아연으로 이루어진 군으로부터 선택되는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 8.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 금속원은 구리인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 9.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 질소원으로 요소를 이용하는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 10.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 상기 혼합은 암모늄 몰리브데이트, DBU 또는 DBN 촉매하에서 이루어지는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 11.

제 6항 또는 제 7항에 있어서, 상기 마이크로파 에너지를 이용하여 약 2~20℃/분의 승온 속도로 120℃까지 가열시키고, 120℃이상에서는 약 0.25~10℃/분의 승온 속도로 최종 합성 온도인 130~250℃까지 가열시키는 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 12.

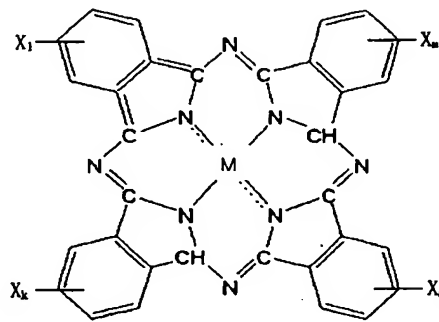
제 6항 또는 제 7항에 있어서, 분쇄 장치(2)의 분쇄 매체는 지름 30mm이하의 알루미나비드 또는 유리구슬인 것을 특징으로 하는 장치.

청구항 13.

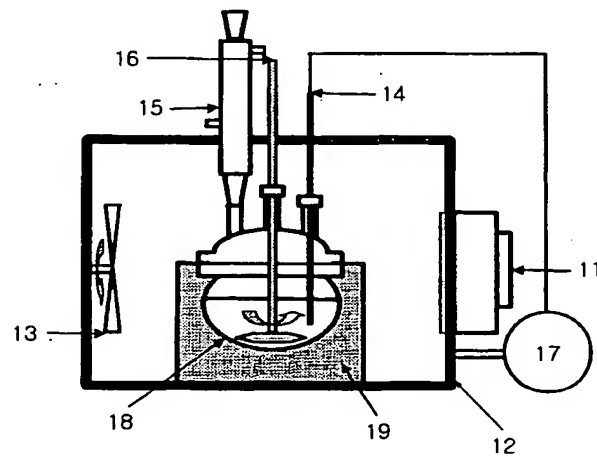
제 6항 또는 제 7항에 있어서, 분쇄 장치(2)는 아트리티터 또는 볼밀인 것을 특징으로 하는 장치.

도면

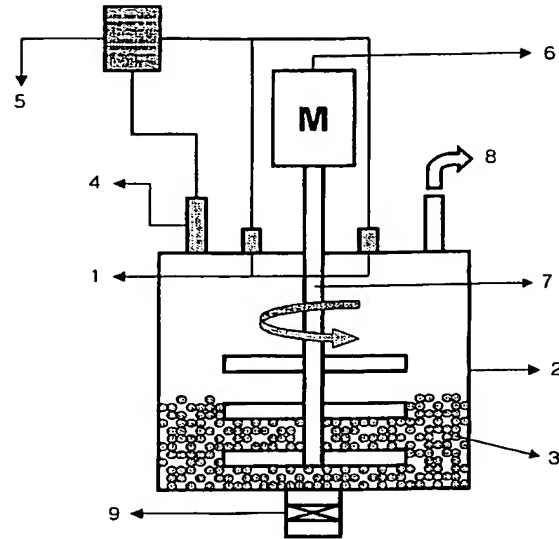
도면1



도면2



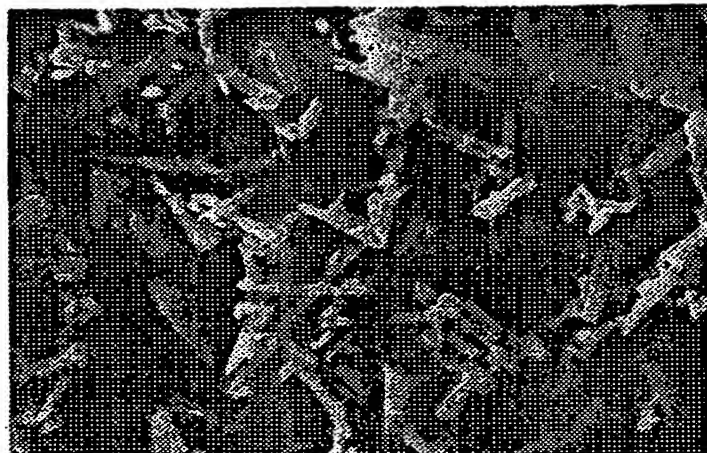
도면3



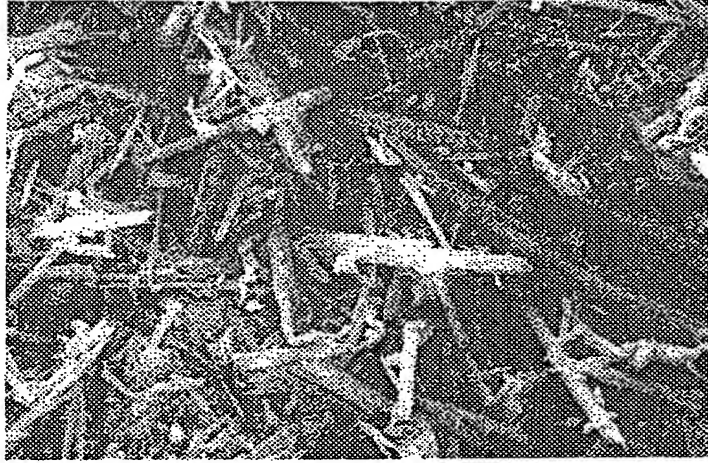
도면4



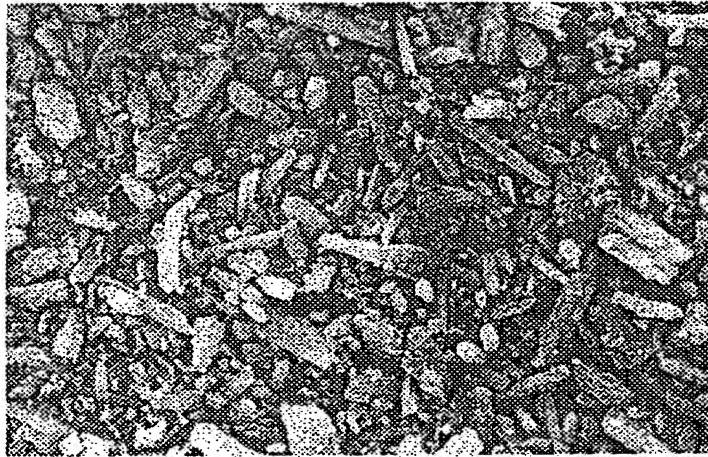
도면5



도면6



도면7



(19) Korea Intellectual Property Office (KR)

(12) Open Patent Official Report (A)

(51) Int. Cl.⁷

G03G 5/04

(11) Publication No 2003-0058988

(43) Publication Date 07/07/2003

(21) Application Number 10-2003-0030727

(22) Application Date 14/05/2003

(71) Applicant PHTHALOS

(72) Inventor J. H . Kyuen

K. S. JUENG

W. H. SON

S. S. PARK

(74) Agent S. ONE, S .Y. YEUM

Inspection Demand:

Existing

(54) A Equipment and free-solvent Manufacturing Process of Metal and Metal-free Phthalocyanine

Summary

This invention is about that Using attrition or ball-milling is Equipment and manufacturing the Metal or Metal-Free Phthalocyanine is which it use a microwave and a supersonic energy from under the free solvent. It is a strong points that it can get a yield, also equality is equal to free-solvent method.

Representative Figure

Picture 3

Index

Free-solvent, microwave, metal phthalocyanine, non-metal phyhalocyanine, purity process

Representative Figure

The simple description of a sketch

Pic 1 is the structural formula of metal, non-metal phthalocyanine. (M is a copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminum, a palladium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen, X is hydrogen, fluorine, iodine, chlorine, bromine, alkyl group, alkoxide, k,l,m,n is 1~4(fixed number)

Pic 2 is free-solvent synthesis equipment using microwave

Pic 3 is free-solvent synthesis equipment(Crush type)

Pic 4 is an electronic microscope's photo (*1,500 enlarged) for free-solvent synthesis equipment (Crush type).

Pic 5 is an electronic microscope's photo (*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine by conventional solvent synthesis.

Pic 6. is a electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine by conventional free-solvent synthesis .

Pic 7 is an electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine by conventional free-solvent synthesis of using microwave

*Description for the main sign of sketch

1,11-- Magnetron

2 -- Shatter

3 -- Aluminum beads, Glass beads

4 -- Infrared temp sensor.

- | | |
|--------------------------------------|--------------------------|
| 5, 17 -- PID type thermal controller | 6 – Agitating motor |
| 7, 16 – Agitating pole | 8 – Gas Outlet |
| 9 – Outlet valve | 12 – Microwave vessel |
| 13. -- Mode Agitator | 14 – K type thermocouple |
| 15 – Condenser | 18 – Pyrex vessel |
| 19 – Fiberglass(nonconductor) | |

1

The detailed description of invention

Invention Objective

The invention technology and the traditional technology of the sphere

This invention is about method & equipment of metal or free- metal phthalocyanine. Following Pic 1. phthalocyanine has a chemical formula. Specially, the best materials as pigment 's stability. beside pigment, used to dye, chemical sensor, electronic painting display, light disk, catalyst, nonlinear optics, Generally, Initial materials of phyhalocyanine are gained after the origin substances of phthalamide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene are reacts with a urea, nitrogen, metal-indigo and a react catalyst over 180℃, in a non-active solvent.. when make use of solvent, required the recycle process. So, need to more time & energy.

Representative pigmentation process.

- 1) Attrition milling process: is fine crushed salts, others salts and synthesized phthalocyanine put in the grinder and milling for regular time
- 2) Crushing + Organic solvent process : is crushing synthesized phthalocyanine on dry/wet method and handling on organic solvent.
- 3) Crushing + Attrition milling : is crushing synthesized phthalocyanine on dry/wet method.

Manufactured Phthalocyanine by using the existing conventional heat-source type, under reacting, following use of heating source the electricity & fruit oil, occurring um-equalizing reaction & un-continues temp. that is cause of drop of yield, quality. So, for solving the problem, replaced electricity & fruit oil with microwave.

The invention to achieve technical subject

This invention is using microwave energy to solve the above problem in place of the free-solvent synthesis used the existing conventional heat source. Using microwave energy, metal/free-metal phthalocyanine is produced in the free-solvent and offers the free-solvent synthesis method of metal/free-solvent phthalocyanine having improved manufacture process and physical property

Beside, This invention are using agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

For solving the problem make use of microwave, As applying wet/drying equipment, reached the high yield mixture for metal/free metal phthalocyanine, then following concurrent of creation & crushing, protected entanglement.

Beside, This invention are using agitator to equalize the microwave in microwave vessel and a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

The composition and function of invention

Following the statement explain the invention in detail.

This is invention about the equipment with free-metal phthalocyanine by using microwave energy in the solvent.

The initial materials are anhydrous-phthalic acid, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene, free-metal phthalocyanine), acetic-metal, alkyl-metal or alkoxy-metal as a metal base. A nitrate source is a urea, a nitrogen. Also manufacturing metal source for metal phthalocyanine was used in a metal chloride, or alkoxy metal(ex, etoxy titan, propoxy titan, butoxy titan...)

And reaction catalysts are Molybdate, DBU(1,8-diazabicyclo [5.4.0]undec-7-ene) or DBN(1,5-diazabicyclo[4,3,0]-non-5-ene).

Pic 2 is an equipment of the invention, but pic 3 is different. It is used that together with Magnetron of 0.1-100 GHz output frequency, 100-3000W output frequency, and the same attrition or ball-mill. Used to Aluminum beads, Glass beads for crushing materials. Microwave generator is magnetron 4EA(for equal spread), For exactly estimation for reacting materials used to Infrared temp sensor, & PID type thermal controller, and makes the gas outlet for discharge the NH4 Gas. Also set Agitating motor & agitating pole for equal mixing & crushing, Completed phthalocyanine is discharged to outlet valve.

Reaction materials put in microwave free-solvent equipment , agitating at a rate of 300 ~ 400rpm, heating from 2~20℃to 120℃,At upper 120℃, heating (0.25~10℃/min equal-speed) to 130~250℃. React materials is controlled by PID type thermal controller, Output range for microwave is controlled under 100~4000W.Continuing the final temp, synthesizing for 0.25~10hr. After completing synthesis, For eliminate of not yet reaction materials, mixed with H2SO4 solution & phthalocyanine for 1hr at 85℃, washing to

neutralized, drying for 24hr at 105°C.

Following the invention should be shortening the reaction time.

Existing manufacturing method for phthalocyanine is impossible to realize due to quality is very weak. The literature of the invention, when crushing & grinding the big molecular, can be shorten the reaction time, specially under treatment of organic solvent is necessary of equipped with wet/drying process. In accordance with existing method, should possess the crushing process, but as this invention, Because phthalocyanine is concurrent with synthesis & crushing, additional process is not necessary.: particle size is 50~60%(compared later than existing) .in addition can be shorten the reaction time(50%)

Phthalocyanine pigmentation process is follow.

Pigmentation process 1: Grinding process

Phthalocyanine crushed & salt put in the sigma type kneader and DEG(diethylene glycol) and, milling regular time on 100~110°C. After milling, Filtering(Using 5% H₂SO₄) to neutral, washing conductivity under 250µS/cm by 90°C distilled water, 90°C distilled water was thrown, as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Pigmentation process 2: Crushing + Organic solvent treating process

Phthalocyanine puts in the art literature or vibration mill and dried crushing by iron bar/gem. In accordance with international patent WO 99/54410 (Application: CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC.), Crushed phthalocyanine IBA SPECIALTY CHEMICALS9 HOLDING INC.), Phthalocyanine put in 200g part of IPS2-solvent and preparing pine-resin solution for 4hrs... After reflex, put in water, and recovered by distillation.

Pigmentation process 3: Crushing + Attrition milling

Phthalocyanine put in the art literature or vibration mill and dried crushing by iron bar/gem.

Crushed phthalocyanine is applied to the pigment process

At the below, this invention is described more in detail through the experiment but it is not set limit by this case.

Experiment Example 1

Synthesis of copper phthalocyanine

Using synthesis equipment agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium Molybdate 0.1g, in the attrition milling (with 30mm diameter aluminum beads 30mm), boost the temp as 10°C/min to 120°C, again as 5°C/min to 180°C. Continue final temp on agitating the cooper-phthalocyanine. Material temp in reaction was regulated by PID controller therefore Microwave is controlled in 10~4000W, After synthesis, Cooling to 60°C the attrition milling, input 5% H₂SO₄ 500ml to the equipment, agitating at a rate of 300 ~ 400rpm for 30mins, extracting, copper-phthalocyanine was put in 5% sulphuric acid solution(500mL) and treated with acid on 85°C, 1hr. and were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown. phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Following the invention, Pic 4 is an electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for free-solvent synthesis equipment(Crush type) .

Experiment Example 2

Synthesis of copper phthalocyanine

In operating eq. 2, except that Microwave treating temp 60°C, implementing the same as compare eq. 2. After drying. get an Oxy-Titanium Phthalocyanine 9.8g, that electric charge substance of Oxy-Titanium Phthalocyanine is pic 5.

In operating eq. 1. except that anhydrous-phthalic acid, urea was replaced with 1,3-diaminoisindol41.2g, urea10g, implementing the same as compare eq. 2 .

Experiment Example 3

Synthesis of copper phthalocyanine

In operating eq 1. except that anhydrous-phthalic acid, urea was replaced with 1,2-dicyanobenzene 36.3g, urea10g, implementing the same as compare eq. 2 .

Comparing eq. 1

Conventional Synthesis of copper phthalocyanine (Existing free-solvent synthesis)

Using 3hole-1L-flask agitating the substances with anhydrous-phthalic acid 42g, a urea 49g, copper chloride 7g, Ammonium Molybdate 0.1g, and a installing condenser/thermometer/agitator agitating at a rate of 300 ~ 400rpm for 30mins, extracting, copper-phthalocyanine was put in 5% sulphuric acid solution(500mL) and treated with acid on 85°C, 1hr. and were treated alkali on 85°C, for 1hr and to make neutrality, 90°C distilled water was thrown. phthalocyanine as dried in the oven, approximately 105°C, 24hrs.

Following the conventional free-solvent synthesis, Pic 6 is a electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine.

Comparing eq 2

Conventional Synthesis of copper phthalocyanine (free-solvent synthesis using microwave)

In comparing eq 1. except that 3hole-1L-flask was replaced with Microwave synthesis equipment(2.45GHz, 100 ~ 3,000W), implementing the same as compare eq. 1.

Following the conventional free-solvent synthesis, Pic 7 is a electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine.

Comparing eq 2

Conventional Synthesis of copper phthalocyanine (solvent synthesis)

In experiment Example 1, it was practiced same as experiment Example 1. except AS-P2 (NIPPON PETROCHEMICAL, Japan)

Following the conventional free-solvent synthesis, Pic 5 is an electronic microscope's photo(*1,500 enlarged) for copper-phthalocyanine.

Copper phthalocyanine' purity & Synthesis yield are following .

<Purity>

After melting of A gram compounded copper phthalocyanine, this solution is diluted with water, re-crystallizing.

Filtrating glass filter of weight B, washing to neutral, re-dispersing in liquid amniotic and again washing to neutral

, and drying 24hr for 105℃. After drying glass filter put in the desiccators. Cooling at normal temp, measuring the weight C.

$$\text{Degree of purity(\%)} = (C - B)/A * 100$$

< Synthesis yield >

Synthesis yield is that multiply copper phthalocyanine crude weight(A) by Degree of purity(B), and divided by copper-phthalocyanine molecular weight(C). get a mole number(D), divided D by anhydrous-phthalic acid mole number(E), and multiply X100.

Table 1 is copper-phyhalocyanine's purity & yield on experiment eq.1, comparing eq.1

$$\text{Copper Phthalocyanine mole } D = (A*(B/100))/C$$

$$\text{Synthesis yield (\%)} = (D/(E/4))*100$$

Table 1 is copper-phyhalocyanine's purity & yield on experiment eq.1, comparing eq1~3

[Table 1]

Temp(Comparing eq. 1		Comparing eq. 2		Operating eq.1		Comparing eq.3	
	Yield (%)	Purity (%)	Yield (%)	Purity (%)	Yield (%)	Purity (%)	Yield (%)	Purity (%)
180 - 185	75	93	82	94	90	97	91	97

Following Table 1., there is know that Microwave solvent method comparing with conventional method, can get a high yield & purity.

Experiment Example 4

Manufacturing pigment of copper phthalocyanine (Grinding process)

Finally Gained copper- phthalocyanine 50g on Experiment Example 1~3, Comparative Example 1 ~ 3 put in with crushed salt 300g, DEG 50g on crusher and crushing on 100~110℃, 4hrs, 6hrs, and 8hr. Afterward Completed milling take out the milling mixture, separately filtering as 5% sulphuric acid , for 1hr and to make neutrality, 90℃ distilled water was thrown, once more separately filtering as 90℃ distilled water, The more distilled water was re-dispersed filtering, to wash filtrate conductivity under 250μS/cm by 90℃ distilled water, 90℃ distilled water was thrown. as dried in the oven, approximately 105℃, 24hrs. This is the Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine

Experiment Example 4

Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine (Crushing + Organic solvent process)

Finally Gained copper- phthalocyanine 100g on Experiment Example 1, Comparative Example 1 ~ 3 separately crush on 60min, 90min, 120min as vibration mill of 15mm, 14Kg Iron bar in diameter, For preparing pine resin solution, it was soluble in 250g water, 15.3g KOH, and 40g pine resin. And make up 267mL. 70g parts of crushed copper Phthalocyanine put in 200g pat of IPS2(CHUOKAKOKI, Japan)-solvent and reflex 10.5g parts of prepared pine-resin solution for 4hrs.. after reflex, put in 200mL of water, and recovered by distillation. This is the Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine

Experiment Example 6

Manufacturing pigment of copper-phthalocyanine (Crushing + Attrition Milling process)

Finally Gained copper- phthalocyanine 100g on Experiment Example 1 ~ 3, Comparative Example 1 ~ 3 separately crush on 60min as vibration mill of 15mm, 14Kg Iron bar in diameter. Crushed copper Phthalocyanine 50g put in with crushed salt 300g, DEG 50g on crusher and crushing on 100~110℃, 4hrs, and 6hrs,

Depend on pigmentation process, Pigment quality of copper-phthalocyanine is tested that it is following.

Level Definition(dC) Color Density(%)

/=/ 0.00 ~ 0.10 0 ~ 1

- 1 0.11 ~ 0.30 1 ~ 2
 2 0.31 ~ 0.80 2 ~ 5
 3 0.81 ~ 1.40 5 ~ 10
 4 1.41 ~ 2.20 10 ~ 20
 5 2.21 ~ 3.00 20 ~ 40
 6 3.01 ~ 40 ~

+ Very Clean

- Weak Clean

Test 1. Oil Ink Test

Copper phthalocyanine & Pigment's ratio.

Copper-Phthalocyanine (Pigment) : 10g

Oil Ink Resin (Rosin Modified Phenolic Resin) : 40g

As follow, there is mixed with dark paint sample 0.3g & white paint 3g, and estimate the degree of dispersion

Test 2. the degree of dispersion

Using the dispersion test equipment (Grind-O-Meter), estimating the degree of dispersion of copper phthalocyanine & pigment

Result is follow table 2~ 5.

[Table 2]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property			
	Dark Color		Coloration	
	Dispersibility(μm)	Definition	Definition	Color Density
Operating eq.1	13	/=/	/=/	/=/
Operating eq.2	15	/=/	/=/	/=/
Operating eq.3	15	/=/	/=/	/=/
Comparing eq.1	75	6-	6-	/=/
Comparing eq.2	60	6-	6-	/=/
Comparing eq.3	13	Standard	Standard	Standard

[Table 3]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property											
	Grinding for 4hr				Grinding for 6hr				Grinding for 8hr			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	6	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Operating eq.2	7	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Operating eq.3	6	2+	2+	2+	<5	1+	1+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Comparing eq.1	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
Comparing eq.2	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
Comparing eq.3	7	Standard			<5	Standard			<5	Standard		

[Table 4]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property											
	Grinding for 60mins				Grinding for 90mins				Grinding for 120mins			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	8	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
Operating eq.2	8	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
Operating eq.3	7	3+	3+	2+	<5	2+	1+	1+	<5	1+	1+	1+
Comparing eq.1	50	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-	45	6-	6-	1-
Comparing eq.2	40	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-	35	6-	6-	1-
Comparing eq.3	7	Standard			<5	Standard			<5	Standard		

[Table 5]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property											
	Grinding for 2hr				Grinding for 4hr				Grinding for 6hr			
	Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation		Dark Color		Pigmentation	
	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density	Dispersibility(μm)	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	9	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Operating eq.2	9	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Operating eq.3	11	2+	2+	1+	<5	1+	2+	/=/	<5	1+	1+	/=/
Comparing eq.1	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-
Comparing eq.2	60	6-	6-	1-	55	6-	6-	1-	50	6-	6-	1-
Comparing eq.3	8	Standard			<5	Standard			<5	Standard		

Test 3. Painting Test

After mixing with copper phthalocyanine & pigment in plastic bucket, put in to paint dispersion equipment, dispersing for 45min, and estimate the color.

Glass sphere : 100g

Transparent paint resin (Alkyd/Melamine resin): 50g

Copper-phthalocyanine (Pigment) : 3g

As follow, there is mixed with dark paint sample 5g & white paint 20g, spreading a paper, and drying.

Result of Paint test is follow table 6 ~ 8.

[Table 6]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property								
	Grinding for 4hr			Grinding for 6hr			Grinding for 8hr		
	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation
	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Operating eq.2	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Operating eq.3	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Comparing eq.1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparing eq.2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparing eq.3	Standard			Standard			Standard		

[Table 7]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property								
	Grinding for 60mins			Grinding for 90mins			Grinding for 120mins		
	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation
	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Operating eq.2	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Operating eq.3	1+	2+	2+	1+	1+	/=/	1+	1+	/=/
Comparing eq.1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparing eq.2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparing eq.3	Standard			Standard			Standard		

[Table 8]

Copper Phthalocyanine synthesis example	Result of Color &Property								
	Grinding for 2hr			Grinding for 4hr			Grinding for 6hr		
	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation	Dark Color		Pigmentation
	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density	dC	dC	Color Density
Operating eq.1	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/

Operating eq.2	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/
Operating eq.3	2+	3+	2+	1+	2+	1+	2+	2+	/=/
Comparing eq.1	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1-
Comparing eq.2	6-	6-	1-	6-	6-	1-	6-	6-	1+
Comparing eq.3	Standard			Standard			Standard		

Following the result, can find the fact that Using microwave method is superior to clearness of color comparing with conventional free solvent method, also Using free-solvent method is superior to reacting time(shorten) comparing with solvent method, also

(57) Application range

Application clause 1 .

A process for Metal-free Phthalocyanine agitate as anhydrous-phthalic acid , phthalic-amide, 1,3-diaminoisindol, 1,2-dicyanobenzene or separately halogen derivates, alkyl derivates, alkoxy derivates intermingle with a metal chloride, a alkoxy chloride and at once applying frequency 0.1 ~ 100 GHz, microwave 100 ~ 3,000W, supersonic wave 1 ~ 1,000kHz, 100 ~ 5,000W of materials is react on 130-250℃, 0.25~15hrs.

Application clause 2 .

In addition to claim 1., the synthesis method a metal and free-metal with copper, a Nickel, a cobalt, a manganese, a Aluminum, a palladium, a tartar, a wax, a titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, a zinc or hydrogen.

Application clause 3

A process according to claim 1 , wherein Metal element is copper.

Application clause 4 .

A process according to claim 1 or claim 2, wherein nitric source is urea.

Application clause 5 .

A process according to claim 1 or claim 2, wherein mixture is completed on Molybdate, DBU or DBN 's catalyst.

Application clause 6 .

A equipment of the invention is composed that using agitator to equalize the microwave in microwave vessel and Magnetron a 0.1-100GHz output frequency, 100-3000W output frequency, using PID type temp controller, condenser, microwave Tip, Pyrex vessel and solvent Tank to measure/control the reaction materials.

Application clause 7 .

A process equipment according to claim 6, wherein choice of gathering is Metal chloride and element of metal are Copper, Iron, Cobalt, Nikel, Mangan, Aluminum, Gallium, Vanadium, Palladium, Plumbum, Tartar, Titanium, Rubidium, Terbium, Cerium, Lanthanum, and zinc

Application clause 8 .

A process according to claim 6 or claim 7, wherein Metal element is copper.

Application clause 9 .

A process according to claim 6 or claim 7, wherein nitric source is urea..

Application clause 10 .

A process according to claim 6 or claim 7, wherein mixture is completed on Molybdate, DBU or DBN 's catalyst .

Application clause 11.

A process according to claim 6 or claim 7, wherein said microwave free-solvent equipment , agitating at a rate of 300 ~ 400rpm, heating from 2~20℃to 120℃,At upper 120℃, heating (0.25~10℃/min equal-speed) to 130~250℃.

Application clause 12 .

A process according to claim 6 or claim 7, wherein crushing media is aluminum beads of 30mm diameter .

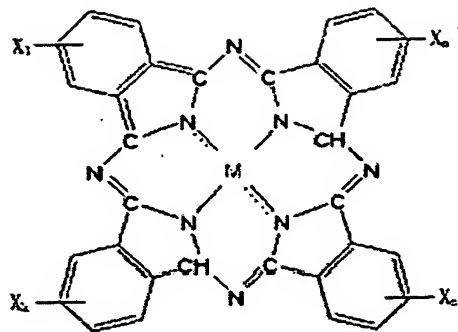
Application clause 13 .

A process according to claim 6 or claim 7, wherein crushing equipment is Attrition Milling process (2).

Picture

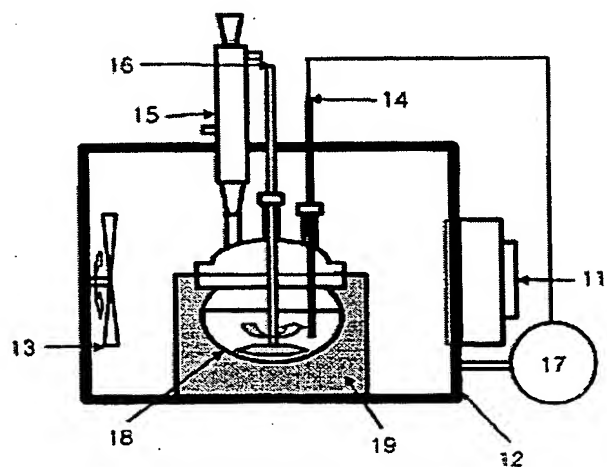
Picture1

도면1



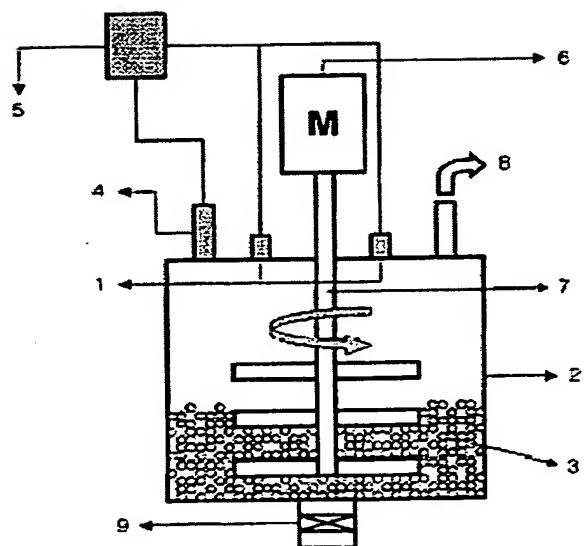
Picture2

도면2



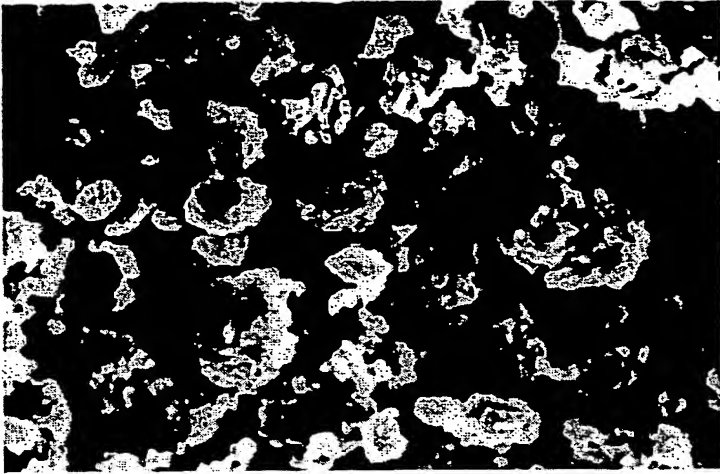
Picture3

도면3



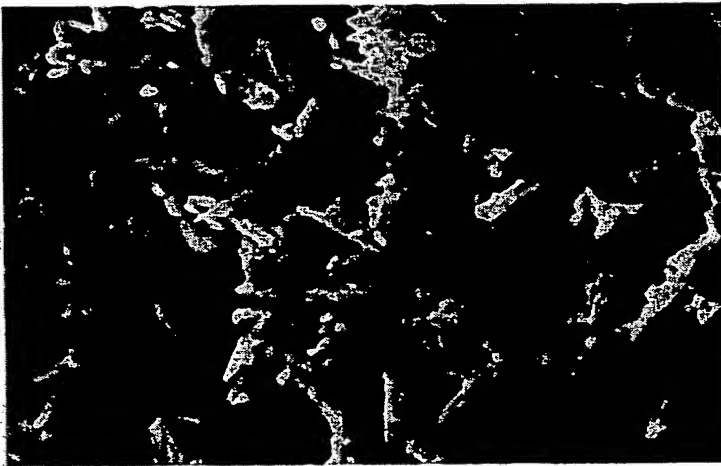
Picture4

도면4



Picture5

도면5



Picture6

도면6



Picture7



3/9 DWPX - (C) Thomson Derwent- image

CPIM Thomson Derwent

AN - 2003-841626 [78]

XA - C2003-236456

TI - Process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without solvent

DC - E12 E13 E23

PA - (PHTH-) PHTHALOS CO LTD

IN - JUNG GS; KWON JH; PARK SS; SON UH; JUNG KS; SON WH

NP - 2

NC - 108

PN - KR2003058988 A 20030707 DW2003-78 C07F-001/08 1p *

AP: 2003KR-0030727 20030514

- WO2004101574 A1 20041125 DW2004-81 C07F-001/08 Eng

FD: KR2003058987

AP: 2004WO-KR01144 20040514

DSNW: AE AG AL AM AT AU AZ BA BB BG BR BW BY BZ CA CH CN CO CR CU

CZ DE DK DM DZ EC EE EG ES FI GB GD GE GH GM HR HU ID IL IN IS JP

KE KG KP KZ LC LK LR LS LT LU LV MA MD MG MK MN MW MX MZ NA NI NO

NZ OM PG PH PL PT RO RU SC SD SE SG SK SL SY TJ TM TN TR TT TZ UA

UG US UZ VC VN YU ZA ZM ZW

DSRW: AT BE BG BW CH CY CZ DE DK EA EE ES FI FR GB GH GM GR HU IE

IT KE LS LU MC MW MZ NA NL OA PL PT RO SD SE SI SK SL SZ TR TZ UG

ZM ZW

PR - 2003KR-0030727 20030514; 2003KR-0030726 20030514

IC - C07F-001/08 C07F-017/00

AB - KR2003058988 A

NOVELTY - A process and an apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent are provided, thereby cheaply preparing phthalocyanine having good quality after the short dyeing process.

- DETAILED DESCRIPTION - A process for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent comprises the steps of: mixing anhydrous phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivatives thereof, alkyl derivatives thereof, or alkoxy derivatives thereof with metal chloride or alkoxy metal in the absence of a solvent using a dry or wet type pulverizer; and reacting the mixture at 130 to 250 deg. C for 0.25 to 15 hours with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 4000 W microwave thereto, wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, baradium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc. (Dwg.1/10)

MC - CPI: E05-B03 E05-F E05-L E05-M E05-P E06-D18 E23-B

UP - 2003-78

UP4 - 2003-12

UE - 2004-81

UE4 - 2004-12

Search Strategy
(Organization)(Phthalos Co., Ltd.)

142:176952

Process and apparatus for preparing metal or nonmetal phthalocyanine without solvent.

Jung, Gi Seok; Kwon, Jong Ho; Park, Seong Su; Son, U. Ho (Phthalos Co., Ltd., S. Korea). Repub. Korean Kongkae Taeho Kongbo KR 2003058988 A 7 Jul 2003, No pp. given (Korean). (Korea, Republic Of). CODEN: KRXXA7. CLASS: ICM: C07F001-08. APPLICATION: KR 2003-30727 14 May 2003. DOCUMENT TYPE: Patent CA Section: 29 (Organometallic and Organometalloidal Compounds)

A process and an app. for prepg. metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent are provided, thereby cheaply prepg. phthalocyanine having good quality after the short dyeing process. A process for prepg. metal or nonmetal phthalocyanine without any solvent comprises the steps of: mixing anhyd. phthalic acid, phthalimide, 1,3-diiminoisoindoline, 1,2-dicyanobenzene or halogen derivs. thereof, alkyl derivs. thereof, or alkoxy derivs. thereof with metal chloride or alkoxy metal in the absence of a solvent using a dry or wet type pulverizer; and reacting the mixt. at 130 to 250° for 0.25 to 15 h with applying 0.1 to 100 GHz and 100 to 4000 W microwave thereto, wherein the metal source of the metal chloride or alkoxy metal is selected from the group consisting of copper, iron, nickel, cobalt, manganese, aluminum, palladium, tin, lead, titanium, rubidium, vanadium, gallium, terbium, cerium, lanthanum and zinc.

Keywords

phthalocyanine complex prepn microwave irradiatn

Index Entries

Microwave

irradiatn.; prepn. of metal or nonmetal phthalocyanine

85-41-6

88-99-3, reactions

91-15-6

3468-11-9

574-93-6, of metal or nonmetal phthalocyanine

prepn. of metal or nonmetal phthalocyanine

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.